

51

Int. Cl.:

08 g, 31/18

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



52

Deutsche Kl.: 39 b5, 31/18

10

11

21

22

43

Offenlegungsschrift 1645 569

Aktenzeichen: P 16 45 569.9 (U 12321)

Anmeldetag: 28. Dezember 1965

Offenlegungstag: 30. Juli 1970

Ausstellungspriorität: —

30

Unionspriorität

32

Datum: 29. Dezember 1964

33

Land: V. St. v. Amerika

31

Aktenzeichen: 422015

54

Bezeichnung: Verfahren zur Herstellung von neuen siliciumorganischen Pfropfmischpolymeren

61

Zusatz zu: —

62

Ausscheidung aus: —

71

Anmelder: Union Carbide Corp., New York, N. Y. (V. St. A.)

Vertreter: Wuesthoff, Dr.-Ing. F.; Puls, Dipl.-Ing. G.;
von Pechmann, Dipl.-Chem. Dr. rer. nat. E.; Patentanwälte,
8000 München

72

Als Erfinder benannt: Kanner, Bernard, Williamsville;
Wheeler jun., Marshall Lucius, Tonawanda; N. Y. (V. St. A.)

Benachrichtigung gemäß Art. 7 § 1 Abs. 2 Nr. 1 d. Ges. v. 4. 9. 1967 (BGBl. I S. 960): 12. 8. 1969
Prüfungsantrag gemäß § 28 b PatG ist gestellt

DT 1645569

DR. ING. F. WUESTHOFF
DIPL. ING. G. PULS
DR. E. v. PECHMANN
PATENTANWÄLTE

MÜNCHEN 9
SCHWEIGERSTRASSE 2
TELEFON 22 06 51
TELEGRAMMADRESSE:
PHOTOPATENT MÜNCHEN

1645569

1A-30 908

B e s c h r e i b u n g

zu der Patentanmeldung

UNION CARBIDE CORPORATION
270 Park Avenue, New York, U.S.A.

betreffend

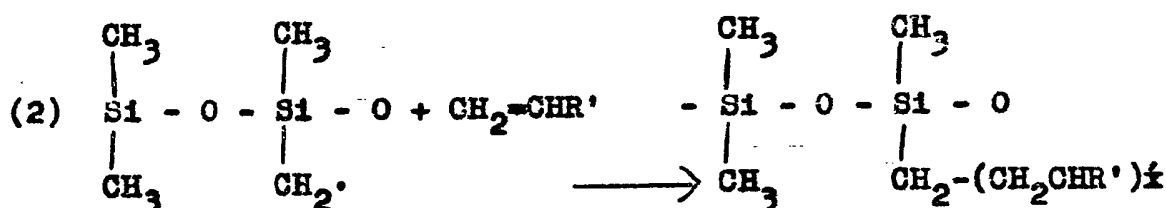
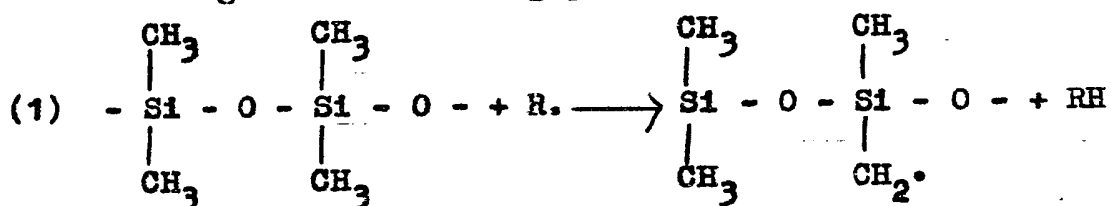
Verfahren zur Herstellung von neuen siliciumorganischen Pfropfmischpolymeren.

Die Erfindung bezieht sich auf neue siliciumorganische Pfropfmischpolymere und auf Verfahren zu deren Herstellung. Insbesondere bezieht sich die Erfindung auf siliciumhaltige Pfropfmischpolymere, die hergestellt worden sind durch Aufpfropfen einer olefinischen Verbindung auf einen Silikonäther.

Vor der vorliegenden Erfindung waren silikoneorganische Pfropfmischpolymere mit beachtlichen Mengen Silikon praktisch unbekannt. Zu Erläuterungszwecken sei festgestellt, daß während die das direkte Aufpfropfen organischer Olefine auf Dimethylsilane in der Literatur offenbart worden ist, derartige Verfahren unzufriedenstellend waren. Das gewünscht

009831/1668

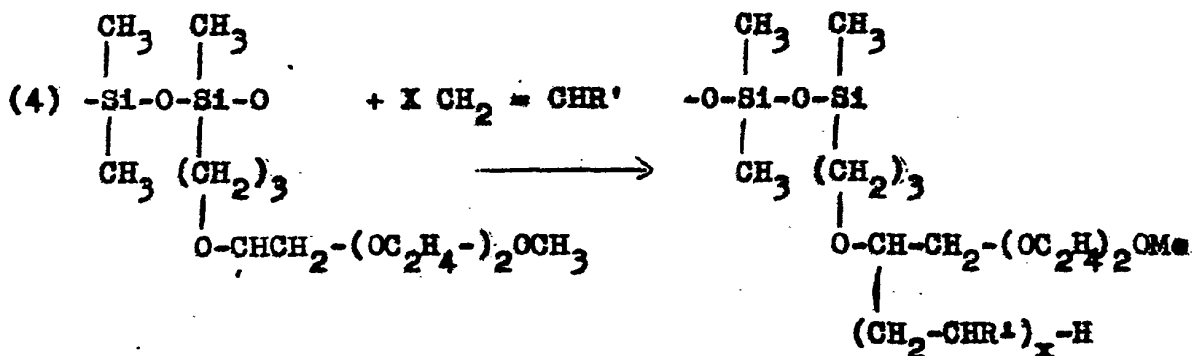
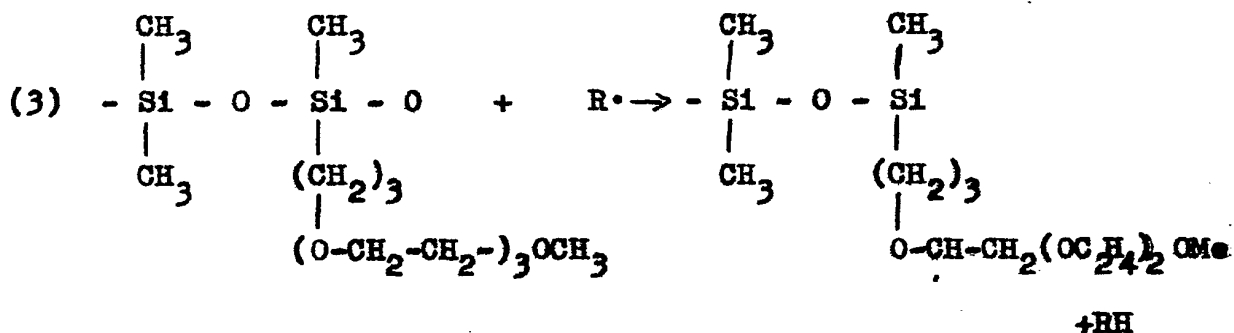
Pfropfmischpolym r, b ispi lsweis beim Pfropf n von Styrol auf Dimethylsiloxane, wird in geringen Mengen erhalten und ist durch große Mengen organischer Homopolymere verunreinigt, in diesem Falle Polystyrol. Dies ist im allgemeinen der Fall, da Dimethylgruppen in Dimethylsiloxanen widerstandsfähig sind gegen den Angriff von Peroxyden und zur erfolgreichen Durchführung des Verfahrens eine Abspaltung des Wasserstoffrestes von dem Polymer eine wesentliche Stufe ist. Die gewünschte Reaktionsfolge wird unten angegeben.



Da die Reaktion (1) vergleichsweise gering ist, wird sehr wenig Pfropfmischpolymer in Stufe (2) hergestellt und an statt dessen greifen die entstandenen freien Radikale die organischen Olefine an, was hauptsächlich in einer Homopolymerbildung endet.

Erfindungsgemäß ist festgestellt worden, daß durch geeignetes Modifizieren von Silikonem mit gewissen Gruppen, es jetzt möglich ist, einen breiten Bereich von Silikon-

organischen Pfropfmischpolymeren herzustellen, die im wesentlichen wirkliche Pfropfmischpolymere sind, frei von größeren Mengen an Homopolymerverunreinigungen. Insbesondere ist festgestellt worden, daß das Modifizieren von Silikonen mit Äthergruppen die erhaltene Verbindung wesentlich empfindlicher gegen den Angriff von freien Radikalen macht und die Bildung eines Pfropfmischpolymers in guten Ausbeuten erlaubt. Ohne sich an eine besondere Theorie anzulehnen, wird angenommen, daß die Pfropfpolymerisation gemäß der Erfindung nach folgendem Schema verläuft:

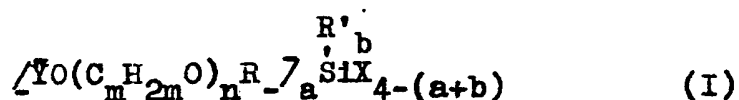


Z - Z - Z - Z - Z - Z - Z - Z - Z - Z - Z - Z - Z - Z - Z	
P	P-R-R-R-R-R-R-R-R-R-R-R-R-R-R
P-R-R-R-R-R-R-R	P
P	P

Die zur Herstellung der erfindungs- gemäßen Mischpoly-
mere verwendeten Silikonätherverbindungen schließen eine
große Anzahl an Stoffen ein, die durch die Anwesenheit
in s Silikonanteils und in s Äth ranteils g k nnt icht
sind, w it rhin durch die Abw s nh it von Silicium-ge-
bunden n Wass rstoffatome und aliphatische Ung sättigt-

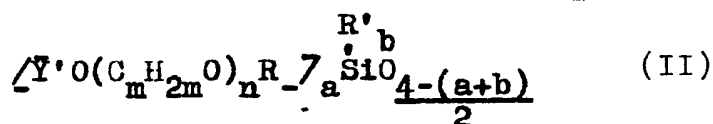
heit. Wie hier angewendet, wird der Ausdruck "Silikon" im allgemeinen Sinne verwendet, um sowohl siliciumorganische Monomere (Silane) und siliciumorganische Polymere (Siloxane) zu bezeichnen.

Geeignete Silikonätherverbindungen der Silanreihe sind solche Silane mit der Formel



wobei Y eine Hydroxyalkylgruppe (z.B. $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{-}$, $\text{HOC}_4\text{H}_8\text{-}$, $\text{HOC}_8\text{H}_{16}\text{-}$ usw.) eine Acyloxyalkylgruppe (z.B. $\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{-}$, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOCH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$, $\text{CH}_3\text{COOC}_4\text{H}_8\text{-}$ usw.), R' oder $\text{-RSi(R')}_b\text{X}_4\text{-(a+b)}$, R eine 2-wertige organische Gruppe (wie unten definiert), R' eine 1-wertige Kohlenwasserstoffgruppe frei von aliphatischer Ungesättigtheit (z.B. eine Alkyl- oder eine Arylgruppe) X eine hydrolysierbare Gruppe ist, die unter den zur Herstellung der Mischpolymere angewendeten Bedingungen nicht reaktionsfähig ist (z.B. -OH , -OCH_3 , OC_6H_5 , Acyloxy(Acetoxy- oder Propionyloxy)fluorid, $(\text{CH}_3)_3\text{CO-}$ usw.) darstellt, a ein Wert von 1 bis 3 besitzt, b einen Wert von 0 bis 2, (a + b) einen Wert von 1 bis 3, m einen Wert von mindestens 2 und n einen Wert von mindestens 0 (vorzugsweise n einen Wert von mindestens 2 und insbesondere einen Wert von 3 bis 30) besitzt. Typisch für solche Silane sind $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{Si(OOCCH}_3\text{)}_3$, $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{-CH}_2\text{SiCH}_3(\text{OCH}_3)_2$, $[\text{CH}_3\text{COO(CH}_2\text{CH}_2\text{)}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-}]_2\text{-Si(OC}_6\text{H}_5\text{)}_2$, usw.

Geeignete Silikonätherverbindungen der Siloxanreihe sind Siloxane, die im wesentlichen aus Gruppen der Formel



bestehen, wobei Y' eine Hydroxyalkylgruppe, eine Acyloxyalkylgruppe, R' oder $\text{-RSi (R')O}_{\frac{4-(a+b)}{2}}$ und R, R', a, b (a+b), m und n die obigen Bedeutungen besitzen.

Unter den Siloxanen, die zur Herstellung von erfindungsgemäßen Pfropfmischpolymeren brauchbar sind, sind auch solche eingeschlossen, die im wesentlichen aus 2 bis 98 Mol-% (vorzugsweise 10 bis 40 Mol-%) Gruppen bestehen, dargestellt durch die Formel II oben und von 2 bis 98 Mol-% (vorzugsweise 60 bis 90 Mol-%) Gruppen der Formel

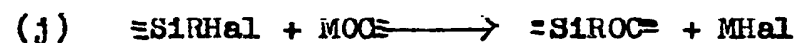
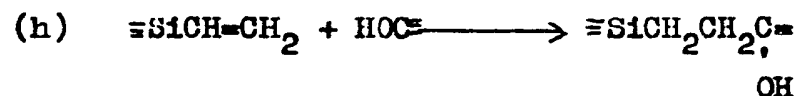
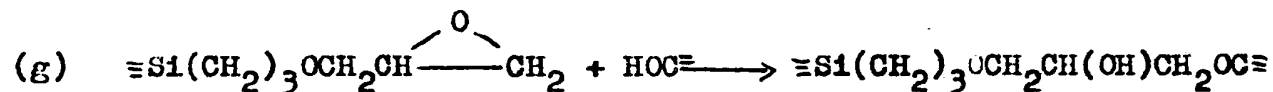
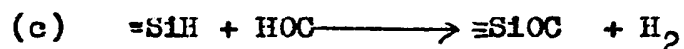
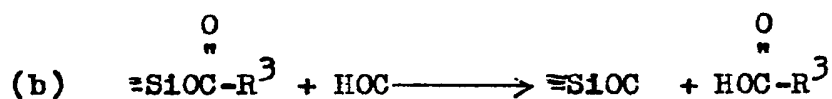


wobei R' die Bedeutung in Formel (I) und c einen Wert von 1 bis 3 inklusive besitzt.

Es ist klar, daß die oben beschriebenen Silikonätherverbindungen der Siloxanreihe ferner zusätzlich Gruppen aufweisen, die nicht in Formel I und II aufgeführt sind. So können diese Siloxane siliumgebundene Acyloxygruppen auf-

weisen, (z.B. Acetoxygruppen), Hydroxylgruppen und/oder Alkoxygruppen (z.B. Methoxygruppen). Zusätzlich können organofunktionelle Gruppen vorhanden sein, wie Halogenatome oder Alkoxygruppen, als Substituenten an den an Silicium gebundenen Kohlenwasserstoffgruppen.

Die oben beschriebenen Silikonätherverbindungen werden oft hergestellt, indem man eine Silikonverbindung und einen Äther umsetzt; die Art der reaktiven Gruppen in dieser Reaktion bestimmt die besondere Struktur der 2-wertigen organischen Gruppen, dargestellt durch R in Formel I und II. Derartige Reaktionen werden durch folgende Gleichungen erläutert.

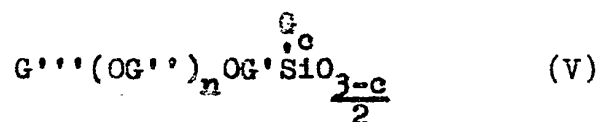


In obigen Gleichungen (a - j) stellt R eine 1-wertige Alkyl- oder Arylgruppe, X ein Halogenatom oder eine Amino-
gruppe, wie NH_2 , NHR^2 und NR_2^2 , worin R^2 ein 1-wertiger
Kohlenwasserstoffrest, Hal ein Halogen, d.h. Brom, Chlor,
Fluor oder Jod, M ein Alkalimetall, wie Natrium oder Kalium,
und R ein 2-wertiger Kohlenwasserstoffrest, vorzugsweise
ein gesättigter, aliphatischer Rest, wie Äthylen, Propylen,
n-Butylen, Iso-amylen, Hexamethylen und dgl. darstellt.
In den Gleichungen a-h stellt die Si-haltige Gruppe an
der äußersten linken Seite den reaktionsfähigen Teil des
Siloxans, dar, während die $\text{HOC}\equiv$ -Gruppe einen reaktiven
Hydroxylteil des organischen Polyols darstellt. In den
Gleichungen i und j stellt die Si-haltige Gruppe an der
äußersten linken Seite den reaktionsfähigen Teil des Siloxans
und die $\text{CH}_2 = \text{CHCH}_2\text{OC}\equiv$ und $\text{MOC}\equiv$ Gruppen Polyole dar, bei
den einige der Hydroxylgruppen durch Allyloxy- und Metaloxy-
gruppen respektive ersetzt worden sind, um mit $\equiv\text{SiH}$
und $\equiv\text{SiRHal}$ -Gruppen reaktionsfähige Gruppen zu schaffen.
Vorzugsweise ist R in Formel I und II entweder eine 2-
wertige Kohlenwasserstoffgruppe oder eine $\text{R}''\text{-O}$ -Gruppe,
wobei R'' eine 2-wertige Kohlenwasserstoffgruppe und das
Sauerstoffatom an das Silicium gebunden sind. Die letzteren
Gruppen werden hergestellt durch Reaktionen, wie von den
Gleichungen a bis e oben erläutert wird.

Die Silikonätherverbindungen, die bevorzugt sind als Ausgangsstoffe bei der Herstellung der Pfropfpolymeren gemäß der Erfindung sind die Siloxan-Oxyalkylenblockmischpolymere, wie sie oben beschrieben werden.

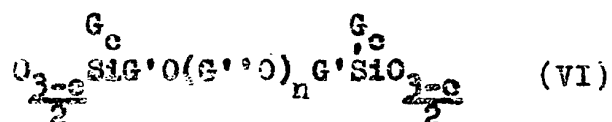
Die folgenden Verbindungsklassen sind unter den Siloxan-Oxyalkylenblockmischpolymere brauchbar als Reaktionsteilnehmer zur Herstellung der erfindungsgemäßen Pfropfmischpolymere.

A) Mischpolymere, die mindestens eine Einheit enthalten, die durch die Formel 5



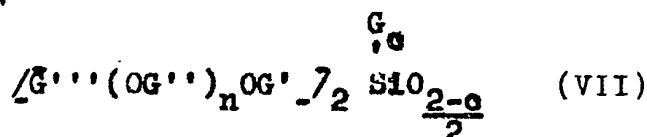
dargestellt ist.

B) Mischpolymere, die mindestens eine Einheit enthalten, die durch die Formel 6



dargestellt ist.

C) Mischpolymere, die mindestens eine Einheit aufweisen, die durch die Formel 7



dargestellt ist.

In obigen Formeln 5, 6 und 7 ist G ein 1-wertiger Kohlenwasserstoffrest, G' ein 2-wertiger Kohlenwasserstoffrest, G'' ein Alkylenrest mit mindestens 2 Kohlenstoffatomen, G''' ein Wasserstoffatom oder ein 1-wertiger Kohlenwasserstoffrest, frei von aliphatischer Ungesättigtheit und n einen Wert von mindestens 2 und o einen Wert von 0 bis 2 in den Formeln 5 und 6 und einen Wert von 0 bis 1 in Formel 7. In den Formeln 5, 6 und 7 kann G gleiche oder verschiedene Reste darstellen, n vorzugsweise einen Wert von 4 bis 30 inklusive besitzen und G gleiche oder verschiedene Reste darstellen. d.h. die Gruppe $(OG'')_n$ kann beispielsweise die Gruppen $-(OC_2H_4)_p-$, $-(OC_2H_4)(OC_3H_6)_q-$, $-(OC_3H_6)_p(OC_8H_{16})_p-$ darstellen, wo p und q ganze Zahlen mit einem Wert von mindestens 1 sind.

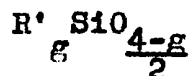
Die 1-wertigen Kohlenwasserstoffreste, dargestellt durch G in den Formeln 5, 6 und 7 sind frei von aliphatischer Ungesättigtheit. Repräsentativ für die 1-wertigen Kohlenwasserstoffreste, dargestellt durch G, sind die linearen, aliphatischen Reste, (z.B. die Methyl-, Äthyl- und Decylreste), die cycloaliphatischen Reste (z.B. der Cyclohexyl- und der Cyclopentylrest), die Arylreste, (z.B. der Phenyl-, Toly-, Xyl- und Naphthylrest) und die Aralkylreste, (z.B. Benzyl- und β -Phenyläthylreste).

Vorzugsweise enthält n die G- und G'-Gruppen in geschlossen in der Definition von R in der Formel I, oben.

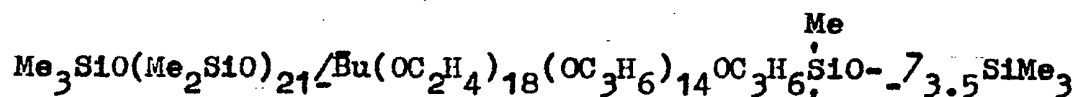
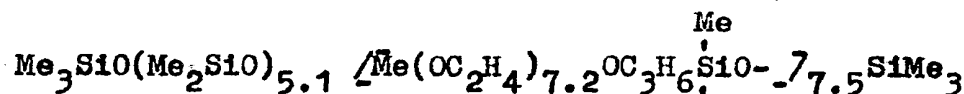
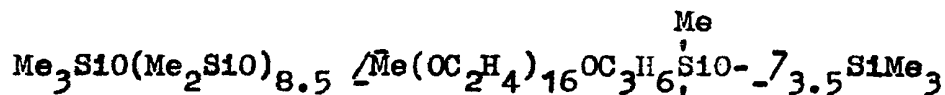
von 1 bis ungefähr 12 Kohlenstoffatomen, von die G'-Gruppen
/eingeschlossen in der Definition von G' in der Formel 1
oben / von 2 bis ungefähr 10 Kohlenstoffgruppen. Ist die G'''-
Gruppe ein 1-wertiger Kohlenwasserstoffrest frei von ali-
phatischer Ungesättigtheit, so enthält er vorzugsweise von
1 bis ungefähr 12 Kohlenstoffatome.

Beispiele für die 2-wertigen Kohlenwasserstoffreste repräsentiert
durch G' in der Formel 5, 6 und 7 sind die Alkylenreste,
(z.B. die Methylen-, Äthylen-, 1,3-Propylen-, 1,4-Butylen-,
und 1,12-Dodecylenreste), die Arylenreste, (z.B. der Phenylen-
rest) und Alkarylenreste (z.B. der Phenyläthylenrest). In
den Formeln 5, 6 und 7 ist G vorzugsweise ein Alkylenrest
mit mindestens 2 Kohlenstoffatomen. Beispiele für die Alkylen-
reste mit mindestens 2 Kohlenstoffatomen repräsentiert durch
G'' in den Formeln 5, 6 und 7 sind die Äthylen-, 1,3-Propylen-,
1,6-Hexylen-, 2-Äthylenhexylen-1,6-, und 1,12-Dodecylenreste.
Beispiele für die Reste, dargestellt durch G''' in den
Formeln 5, 6 und 7 sind die gesättigten, linearen oder ver-
zweigtkettigen, aliphatischen Kohlenwasserstoffreste, (z.B.
der Methyl-, Äthyl-, Propyl-, n-Butyl-, tert.-Butyl- und
Decylrest), die gesättigten, cycloaliphatischen Kohlenwasser-
stoffreste, (z.B. der Cyclopentyl- und Cyclohexylrest) die
Arylkohlenwasserstoffreste (z.B. der Phenyl-, Toly-,
Naphthyl- und Xylylrest) und die Aralkylkohlenwasserstoff-
reste (z.B. der Benzyl- und β -Phenyläthylrest).

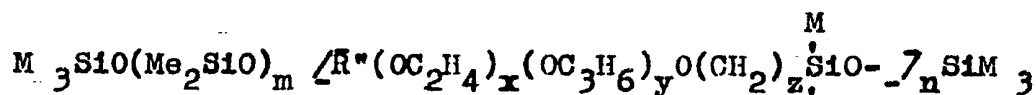
Eine besonders bevorzugt Klasse der Siloxan-Oxyalkylen-Mischpolymeren, die in der vorliegenden Erfindung brauchbar sind, sind solche, die aus 1 bis 99 Mol-% oder vorzugsweise 10 bis 90 Mol-% von Gruppen zusammengesetzt sind, die durch die Formeln 5, 6 oder 7 dargestellt werden und von 1 bis 99 Mol-%, vorzugsweise 10 bis 90 Mol-% der Gruppen, dargestellt durch die Formel



wobei R' ein 1-wertiger Kohlenwasserstoffrest, wieoben definiert für G, ist und g einen Wert von 1 bis 3 inklusive besitzt. Die folgenden Verbindungen sind repräsentativ für die letzte Klasse der Siloxan-Oxyalkylen-Mischpolymere der Erfindung. In den Formeln stellt "Me" die Methylgruppe (CH₃-) und "Bu" die Butylgruppe (C₄H₉-) dar.

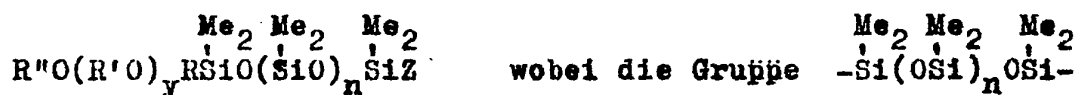


Unter den Siloxan-Oxyalkylen-Mischpolymeren, die besonders für erfindungsgemäße Zwecke geeignet sind, sind solche mit der Formel

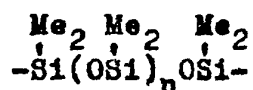


worin m einen Wert von 3 bis 25, n einen Wert von 2 bis 10, x einen Wert von 3 bis 25 inklusive, y einen Wert von 0 bis 25 inklusive, n einen Wert von 2 bis 3 inklusive und R" eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen darstellen.

Eine weitere Klasse von Siloxan-Oxyalkylen-Mischpolymeren, die in der Erfindung brauchbar sind, sind solche der Formel



wobei die Gruppe zwischen 5 bis 60 % des Gesamtgewichtes des Mischpolymerisats darstellt, die Gruppen $(R'O)_y$ zusammen mindestens 25 Gew.-% des Mischpolymers ausmachen und wobei die kombinierten Gewichte von



und $-(R'O)_y$ nicht weniger als 50 % des Gesamtgewichtes des Mischpolymeren ausmachen. In dieser Formel ist R" ein Wasserstoffatom oder ein Kohlenstoffatom, Hydrocarbonoxy-, Acyl-, Trihydrocarbylsilyl- oder ein 1-wertiger Kohlenwasserstoffcarbamylrest, R' ein Alkylenrest mit 2 bis Kohlenstoffatomen, y in ganze Zahl von 4 bis 2 000, R ein w-wertiger, nichtaromatischer Kohlenwasserstoffrest, in 2-wertiger, nichtaromatischer hydroxysubstituierter Kohlenwasserstoffrest, ein 2-wertiger, nichtaromatischer Acylrest, abgeleitet von einer Monocarbonsäure oder ein 2-wertiger

$$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{EtNH} \text{---} \text{C} \text{---} (\text{OC}_2\text{H}_4)_{11.8} \text{O}(\text{CH}_2)_3 \text{---} \overset{\text{Me}_2}{\underset{\text{Me}_2}{\text{Si}}}(\text{OSi})_3 \text{---} \overset{\text{Me}_2}{\text{OSi}}(\text{CH}_2)_3 \text{O}(\text{C}_2\text{H}_4)_{11.8} \text{---} \overset{\text{C}}{\text{---}} \text{NHMe} \end{array}$$

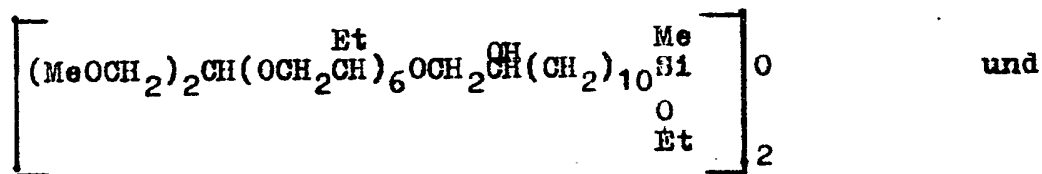
$$\begin{array}{c} \text{Me}_2 \quad \text{Me}_2 \quad \text{Me}_2 \\ \text{MeO}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{16.5}(\text{CH}_2)_3 \text{---} \overset{\text{Me}_2}{\underset{\text{Me}_2}{\text{Si}}}(\text{OSi})_3 \text{---} \overset{\text{Me}_2}{\text{OSi}}(\text{CH}_2)_3(\text{OC}_2\text{H}_4)_{16.5} \text{OMe} \end{array}$$

Eine weitere Klasse von Siloxan-Oxyalkylen-Mischpoly-
 meren, die erfindungsgemäß brauchbar sind, sind solche mit
 einer Gruppe der Formel

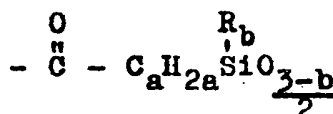


wobei Rⁿ ein Wasserstoffatom oder eine 1-wertige Hydrocarbonoxygruppe, 1-wertige Kohlenwasserstoffgruppe, 1-wertige Halogenkohlenwasserstoffgruppe oder 1-wertige Halogenhydrocarbonoxygruppe ist, y einen Wert von 0 bis 3 besitzt, R ein 2-wertiger Rest an das Silicium über in Siliciumkohlenstoffbindung g knüpft, (z.B. in 2-wertiger Kohlenwasserstoffrest, 2-wertiger Halogenkohlenwasserstoffrest oder ein 2-wertiger Rest aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff

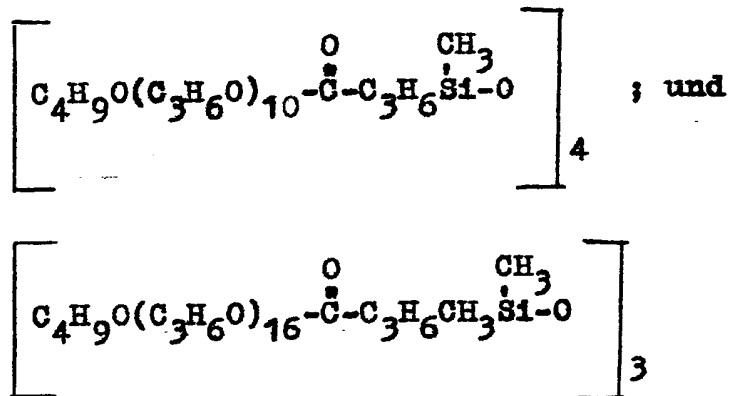
in Form von Äthernbindungen), n einen Wert von 1 bis 2 hat, wobei n 1 ist, wenn das C der CH_n -Gruppe direkt an das R in einem cycloaliphatischen Rest geknüpft ist, R' eine Alkylengruppe von 2 bis 4 Kohlenstoffatomen darstellt, m eine ganze Zahl von mindestens 1 und B ein Wasserstoffatom oder ein 1-wertiger Kohlenwasserstoffrest, ein 1-wertiger Kohlenwasserstoffoxyrest oder ein 1-wertiger Halogenkohlenwasserstoffrest sind. Typisch für diese Klasse von Mischpolymere sind solche der Formeln



Eine andere Klasse von Siloxan-Oxyalkylenmischpolymere für die erfindungsgemäßen Zwecke sind solche, wobei die Siloxan-Einheit an eine Oxyalkylen-Einheit über eine zweiwertige Gruppe geknüpft ist, die aus einer zweiwertigen Kohlenwasserstoffgruppe, gebunden an eine Carbonylgruppe zusammengesetzt ist. Derartige Mischpolymere werden erläutert durch solche, die eine Einheit folgender Zusammensetzung aufweisen.

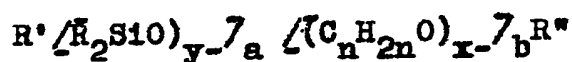


wobei R ein einwertiger Kohlenwasserstoffrest oder ein halogenierter einwertiger Kohlenwasserstoffrest ist, a eine ganze Zahl von 2 - 10 und b eine ganze Zahl von 0 - 2. Die ungesättigte Valenz des Acylkohlenstoffatoms (-CO-) ist über eine Sauerstoffbindung an eine Polyoxyalkylenkette geknüpft. Typische Mischpolymere dieser Klasse sind solche der Formel

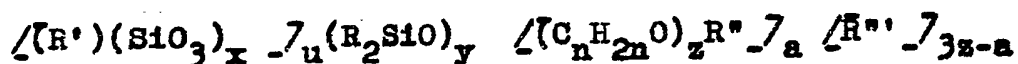


Eine weitere Klasse der Siloxan-Oxyalkylenmischpolymere, die für die erfindungsgemäßen Zwecke brauchbar sind, sind solche, wobei die Siloxaneinheit an die Oxyalkyleneinheit über eine Gruppe geknüpft ist, die aus einer zweiwertigen Kohlenwasserstoffgruppe, verbunden mit einem Sauerstoffatom (z.B. die -CH₂CH₂O-Gruppe) zusammengesetzt ist. In derartigen Gruppen ist das Sauerstoffatom an das Siliciumatom der Siloxaneinheit gebunden. Da die Kohlenstoff-Sauerstoff-Siliciumbindung in derartig zweiwertige, organische Gruppen hydrolysierbar sind, werden diese Mischpolymere üblicherweise "hydrolysierbare Mischpolymere" genannt. Der Siloxanblock

oder die -Einheit d rartig r Mischpolymer kann all in aus Monokohlenwasserstoffsiloxaneinheiten ($\text{RSiO}_{1,5}$) bestehen oder er kann ausschliesslich aus Dikohlenwasserstoffsiloxaneinheiten (R_2SiO) bestehen, oder er kann aus Mischungen derartiger Siloxaneinheiten und gegebenenfalls Trikohlenwasserstoffsiloxaneinheiten ($\text{R}_3\text{SiO}_{0,5}$) bestehen. Dementsprechend kann eine Klasse dieser Mischpolymere durch Formel



dargestellt werden, wobei y eine ganze Zahl mit einem Wert von mindestens 2 ist und die Zahl der Siloxaneinheiten bedeutet, n eine ganze Zahl darstellt, die die Zahl der Kohlenstoffatome in der Oxyalkylen-Gruppe angibt, x eine ganze Zahl, die die Länge der Oxyalkylenkette angibt, und a und b ganze Zahl, deren Summe 2 oder 3 ist. Eine andere Klasse dieser Mischpolymere kann durch die Formel



dargestellt werden, wobei x eine ganze Zahl ist und die Zahl der trifunktionellen Siliciumatome angibt, die an eine einzelne monovalente oder multivalente Kohlenwasserstoffgruppe gebunden ist, R'; a ist eine ganze Zahl und stellt die Zahl der Polyoxyalkylenketten in dem Blockmischpolymer dar; y ist in ganz Zahl, u hat inen Wert von mindestens 1 und z igt die Zahl der bifunktionell n Siloxaneinheiten an, n/ ^{ist} eine ganze Zahl, die di Zahl der Kohlenstoffatome in der Oxyalkylengruppe anzeigt und z ist eine ganze Zahl, die die Länge der Oxyalkylenkette anz igt.

Verschiedene der oben beschriebenen Klassen des Siloxan-Oxyalkylen-Mischpolymers sind in den US-Patentschriften 3 057 901, 2 846 458, 2 834 748, 2 917 480 und 2 868 824, in der belgischen Patentschrift 603 552 und in der am 10.10.1960 eingereichten US-Patentanmeldung 61 356 beschrieben.

Jegliche monomere olefinische Verbindung mit mindestens einer -C=C-Bindung und jegliches polymeres Olefin mit im wesentlichen einem Rest an Ungesättigtheit, (wie Polymere des Butadiens, Chloroprens und Isoprens) sind zur Herstellung der erfindungsgemäßen Mischpolymere geeignet. Besondere Verbindungen, die verwendet werden können, sind Kohlenwasserstoffolefine wie Äthylen, Butadien, Cyclohexen, Styrol, Vinyltoluol, Divinylbenzol, Isopren und Hexadecen, halogenierte Olefine mit Tetrafluoräthylen, Vinylchlorid, Allylchlorid, Trifluorchloräthylen, Hexafluorbutadien, Vinylidenchlorid, Dichloräthylen und Chlorcyclohexen, ungesättigte Aldehyde wie Crotonaldehyd, Acrylaldehyd und Zimtaldehyd, ungesättigte Alkohole wie Allylalkohol, Cyclohexanol, 4-Methylpenten-3-ol-1, Zimtalkohol und Penten-4-ol-2, ungesättigte Säuren wie Acrylsäure, Methacrylsäure, Crotonsäure, Vinyllessigsäure, Zimtsäure, Maleinsäure und deren Anhydride, Dimethylmaleinsäure, Lauroleinsäure, Oleinsäure, Linoleinsäure und Linol^{en}säure, ungesättigte Äther, wie Diallyl^{en}äther, Allyl^{en}äther, ungesättigte Ester wie Methacrylat, Methylmethacrylat, Vinylacetat und Allylacetat, ungesättigte Amide

wi Crotonamid, Acrylamid und Zimtamid, ungesättigt Nitril wie Acrylnitril, Methacrylnitril und Zimtnitril, ungesättigte Mercaptane wie Allylmercaptan, ungesättigte Amine wie Allylamin, Allyläthylamin und Vinyl dimethylamin, ungesättigte Sulfide wie Allylsulfid und Vinylsulfid, ungesättigte Ketone wie Methylvinylketon, Allylacetone und Benzalacetophenon, ungesättigte Isocyanate wie Allylisocyanat, Cinnamylisocyanat und Verbindungen, die Kombinationen der obigen funktionellen Gruppen enthalten. Bevorzugte Olefine sind Styrol, Äthylen, Vinylchlorid und die Alkylacrylate.

Die obigen monomeren Olefine sind nicht nur zur Herstellung der erfindungsgemäßen Pfropfmischpolymere brauchbar, sondern auch für polymere Olefine mit im wesentlichen C=C-Resten. So können Polybutadien, natürlicher Gummikautschuk, Polychloropren, Mischpolymere von Butadien und Styrol, Mischpolymere von Butadien und Acrylnitril, Polyhexafluorbutadien und ähnliche Verbindungen für die erfindungsgemäßen Zwecke verwendet werden.

Unter den Olefinen die zur Herstellung der erfindungsgemäßen Mischpfropfpolymeren verwendet werden, sind auch olefinische Silikone. Die zur Herstellung der erfindungsgemäßen Pfropfmischpolymere verwendeten olefinischen Silikonverbindungen enthalten mindestens einen olefinisch ungesättigten Substituenten an das Siliciumatom gebunden, und sind im wesentlichen frei von SiH-Bindungen. Wie hier angewendet, be-

bedeutet der Ausdruck "Silikon" im allgemeinen Sinne sowohl siliciumorganische Verbindungen (Silane) als auch siliciumorganische Polymere (Siloxane).

Unter den olefinischen Silikonverbindungen zur Herstellung der erfindungsgemäßen Pfropfmischpolymere sind Silane mit der Formel



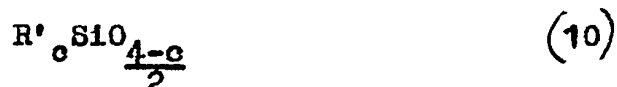
worin R eine olefinisch ungesättigte einwertige Kohlenwasserstoffgruppe, R' eine einwertige Kohlenwasserstoffgruppe frei von aliphatischer Ungesättigtheit (olefinisch oder acetylenisch) darstellen, a einen Wert von 1 - 3 hat, b einen Wert von 0 - 2, (a+b) einen Wert von 1 - 3 und X eine OH-Gruppe oder eine Hydrolysierbare Gruppe darstellt, die unter den Arbeitsbedingungen zur Herstellung des Pfropfmischpolymers nicht reaktiv ist, (z.B. die Methoxy-, Acetoxy-, Propionyloxy-, Phenoxy-, Tertiär-butyloxygruppen oder Fluor-Atome). Beispiele für solche Silane sind: $\text{CH}_2=\text{CHSiF}_3$, $\text{CH}_2=\text{CHSi}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)_2$, $\text{CH}_2=\text{CHSi}(\text{OOCCH}_3)_3$, $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{OC}(\text{CH}_3)_3$ usw. Beispiele für Gruppen, die durch R in der Formel 8 dargestellt werden, sind die Alkenyl-Gruppen (z.B. die Vinyl-, Alkyl- Methallyl- und Butenyl-Gruppen), die Cycloalkenylgruppen (z.B. die Cyclopentenyl- und die Cyclohexenylgruppen) und die Alkenylarylgruppen, (z.B. die Vinylphenyl-Gruppe, $\text{CH}_2=\text{CHC}_6\text{H}_5$ -). Beispiel für die durch R' in der Formel 8 dar-

gestellten Gruppen sind die Alkyl-Gruppen, (z.B. die Methyl-, Äthyl-, Propyl-, und Butyl-Gruppen), die Aryl-Gruppen, (z.B. die Phenyl- und Naphthyl-Gruppen) die Aralkyl-Gruppen, (z.B. die Beta-Phenyl-Äthyl-Gruppen) und die Cycloalkyl-Gruppen, (z.B. die Cyclopentyl- und Cyclohexyl-Gruppen).

Zusätzliche aliphatische Silikon-Verbindungen zur Herstellung der erfindungsgemäßen Pfropfmischpolymere sind die Siloxane, die im wesentlichen aus Gruppen der Formel



worin R, R', a, b, (a+b) die Bedeutung besitzen, wie sie für die Formel (8) definiert wurden. Brauchbare olefinische Silikon-Verbindungen der Siloxan-Reihe schliessen auch Siloxane ein, die im wesentlichen aus 2 - 98 Mol-%, vorzugsweise 10 - 40 Mol-% an Gruppen der Formel I bestehen und 2 - 98 Mol-%, vorzugsweise 60 - 90 Mol-% von Gruppen der Formel



worin R' die Bedeutung von Formel (8) hat und c einen Wert von 1 - 3 besitzt. Die oben beschriebenen olefinischen Siloxane sind für die erfindungsgemäßen Zwecke brauchbar und können nichthydrolysiert Gruppen enthalten, die durch X in der Formel (8) dargestellt sind, (z.B. Acetoxy-Gruppen) als endbildende Gruppen.

Es ist festgestellt worden, daß, wenn gewisse der obigen Olefinischen Verbindungen erfindungsgemäß anwendbar sind, die besten Ergebnisse mit solchen erhalten werden, die frei von aktivem Wasserstoff sind, d.h. Wasserstoff, der direkt an Sauerstoff-, Stickstoff- oder Schwefelatome gebunden ist.

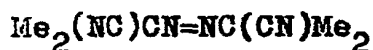
Die erfindungsgemäßen Pfropfmischpolymere können jeweilige relative Mengen Olefin aufgepfropft auf der Silikonäther-Verbindung enthalten. Vorzugsweise enthalten die Mischpolymere von 10 - 10 000 Gew.-Teile eines Olefins, aufgepfropft auf 100 Gew.-Teile eines Silikonäthers. In einigen Fällen ist es bevorzugt, von 100 bis 5 000 Gew.-Teile des Olefins, aufgepfropft auf 100 Gew.-Teile Silikonäther aufzuweisen.

Ein freie Radikale entwickelndes Mittel ist wesentlich als Katalysator zur Herstellung der erfindungsgemäßen Pfropfmischpolymere. Die freie Radikale entwickelndes Mittel, die erfindungsgemäß anwendbar sind, schließen ionisierende Bestrahlung, organische Peroxyde und Azo-Verbindungen ein.

Beispiele für die organischen Peroxyde, die erfindungsgemäß zur Herstellung der Pfropfmischpolymere verwendet werden können, sind Hydroperoxyde wie t-Butylhydroperoxyd, Cumolhydroperoxyd, Trälinhydrperoxyd und Triphenylmethylhydroperoxyd, Peroxysäuren, wie Peroxysäure, Peroxybenzoesäure, Monoperoxyphthalsäure, Diperoxyphthalsäure und

2,4-Dichlorperoxybenzoesäure, Diorganoperoxyde wie Di-tertiär-butylperoxyd, Ascaridol, Benzoylperoxyd, 2,4-Dichlorbenzoylperoxyd, t-Butylperbenzoat, Diacetylperoxyd, Dicumylperoxyd, Di-t-Butyldiperoxyphthalat, $(\text{Me}_3\text{COO})_2\text{CMe}_2$ und dgl.

Die Azoverbindungen, die zur Herstellung der erfindungsgemäßen Pfropfmischpolymere brauchbar sind, sind solche, die tertiäre Kohlenstoffatome, geknüpft an jedes Stickstoffatom in der Azobindung enthalten. Beispiele hierfür sind:



Me, Et und Am stellen Methyl-, Äthyl- und Amyl-Reste in den obigen Formeln dar. Diorganische Peroxyde, beispielsweise Di-tertiär-butylperoxyd sind bevorzugte Katalysatoren für die Pfropfreaktion. Die Menge an freie Radikale entwickelndem Katalysator ist nicht kritisch, obwohl Katalysatorkonzentrationen von 0,1 - 19 Gew.-% bezogen auf das Gewicht der Siloxan- und Oxyalkylenpolymere in der Reaktionsmischung vorteilhafterweise angewendet werden können. Die Menge an Katalysator, die im allgemeinen bevorzugt ist, liegt zwischen 1,0 - 5 Gew.-%.

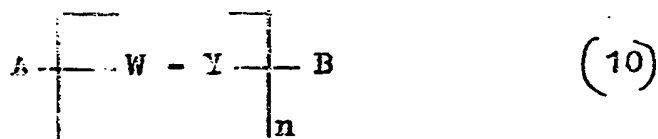
Obwohl es bevorzugt ist, als ionisierende Bestrahlung beta-Teilchen aus elektromechanischen Quellen zur Herstellung der erfindungsgemäßen Mischpolymere zu verwenden, können andere Bestrahlungsquellen eingesetzt werden, wie ultraviolette Licht, Gamma-Strahlen, Röntgen-Strahlen, Protonen (Wasserstoffionen), Deutronen (schwere Wasserstoffionen), oder positive Ionen wie Alpha-Teilchen. Beta-Bestrahlung (Elektronen hoher Geschwindigkeit), erhalten aus radikalen Isotopen, wie einer Strontium-90-Yttrium-90-Gleichgewichtsmischung können mit ähnlichen Ergebnissen eingesetzt werden. Gamma-Strahlen, d.h. elektromagnetische Strahlen, ähnlich denjenigen von Licht, jedoch mit einem Längenwellenbereich von $0,1 \text{ \AA}$ -Einheiten bis $0,001 \text{ \AA}$ können erhalten werden beispielsweise aus Kobalt-60 Isotopen oder aus einem 2 Millionen eV (m.v.) Van de Graaffschen Elektronen-Beschleuniger versehen mit einem Gold- oder Wolfram-Schirm. Alpha-Teilchen können am leichtesten aus Radioisotopen, wie Polonium 210 erhalten werden. Röntgenstrahlen, elektromagnetische Strahlung, ähnlich derjenigen von Licht, jedoch im Wellenlängenbereich von 10 \AA bis $0,1 \text{ \AA}$ ($1 \text{ \AA} = 10^{-8} \text{ cm}$), können aus einer Röntgen-Strahlen-Maschine von z.B. 1 1/2-Million V, umgewandelt für die erfindungsgemäßen Zwecke, erhalten werden. Es ist klar, daß die Bezeichnung "ionisierende Bestrahlung" Gamma- und Röntgen-Strahlen in gleicher Weise umfasst. Diese ersteren Strahlen emittieren Elektronen, während sie keine elektrische Ladung bei ihrem Durchgang durch die Masse tragen und die letzten, obwohl sie elektrisch geladen sind, können Ionisation bewirken. Dosen von mindestens 1 Mrd. r und vorzugsweise 2 - 6 Mrd. r sind geeignetermaßen anwendbar.

Bei der Herstellung der erfindungsgemäßen Pfropfmischpolymere hängt die Temperatur, bei der die Reaktion durchgeführt wird, von der chemischen Verbindung, die die freien Radikale induziert ab, und sollte hoch genug sein, um die Bildung von freien Radikalen in der Reaktionsmischung zu bewirken. Geeignete Temperaturbereiche liegen zwischen $30 - 225^{\circ}\text{C}$, mit einem bevorzugten Bereich von $80 - 175^{\circ}\text{C}$. Manchmal sind die Reaktionsteilnehmer nicht mischbar und es gibt Schwierigkeiten bei der Umsetzung dieser Stoffe, solange kein geeignetes Lösungsmittel vorliegt, wie beispielsweise Toluol oder Xylol. Die Reaktionstemperatur ist deshalb beschränkt auf Rückflußtemperatur der Lösung, ein höher siedendes Lösungsmittel wird eine höhere Temperatur erlauben. Die Art des Lösungsmittels ist nur insofern kritisch, als die Ausgangsprodukte wechselseitig darin löslich sein müssen und das Lösungsmittel relativ inert gegen die Angriffe von freien Radikalen ist. Es ist auch notwendig, daß die Menge an Lösungsmittel ausreicht, um eine homogene Lösung der Ausgangsstoffe bei Reaktionstemperatur zu ergeben. Während die Reaktion durchgeführt werden kann bei unter- oder überatmosphärischen Druck, ist gewöhnlich kein Vorteil damit verknüpft.

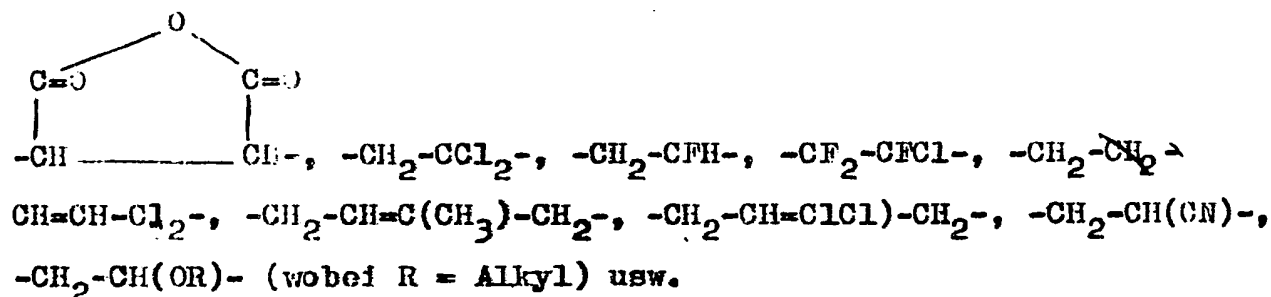
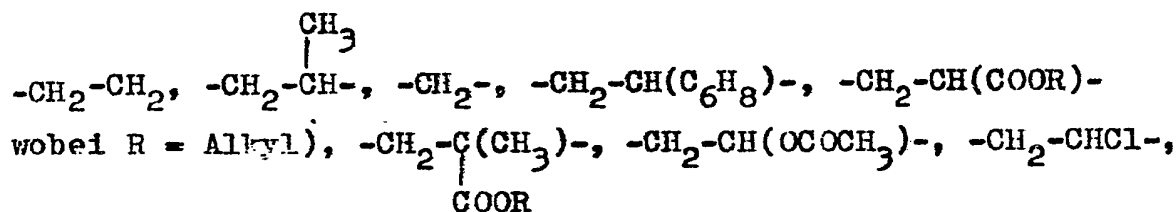
Mischungen von relativ kleinen Mengen eines Pfropfmischpolymers gemäß der Erfindung, vermischt mit einer relativ großen Menge eines thermoplastischen organischen Polymers haben sehr erwünschte Eigenschaften, die die Brauchbarkeit der thermoplastischen organischen Polymer in üblichen

Anwendungsbereichen von Polymeren, wobei die Mischung in folgenden Eigenschaften sind verbessertes Trennen (wobei die Mischung verwendet wird, um einen Formkörper herzustellen) ein besseres Verlaufen (wobei die Mischung verwendet wird in Überzugsmassen), eine bessere Füllstoff-Dispersion, eine verbesserte Adhäsion, (wobei die Mischung in Laminaten verwendet wird), ein verbessertes Gleiten (wobei die Mischung zur Herstellung von Schallplatten verwendet wird), eine verbesserte "antiblock" Eigenschaft, (wobei die Mischung in Blättern verwendet wird), und eine verbesserte rheologische Eigenschaft und dgl. Solche Mischungen können hergestellt werden durch einfaches Vermischen der gewünschten Menge des Terpolymers und der thermoplastischen organischen Polymere. Die Mischung enthält vorzugsweise 0,01 - 10 Gew.-Teile des Terpolymers pro 100 Gew.-Teile des thermoplastischen organischen Polymers und insbesondere 0,1 - 5 Gew.-Teile des Terpolymers pro 100 Gew.-Teile des thermoplastischen organischen Polymers. Derartige Mischungen können als zusätzliche Komponenten jegliche Füllstoffe, Stabilisatoren, Weichmacher, Verdünnungsmittel, Farben, Katalysatoren u.a. Zusätze enthalten, die normalerweise dem organischen Polymer zugegeben werden, um das Polymer für die gewünschte Verwendung zu modifizieren, in der das organische Polymer üblicherweise eingesetzt wird.

Beispiel für organische Polymere, die in erfindungsgemäßen Mischungen angewandt werden können, sind solche, die allgemein folgender Formel entsprechen



worin W und Y gleiche oder verschiedene sich wiederkehrende Einheiten des organischen Polymers sind, A und B die Endgruppen des Polymers und n eine ganze Zahl von 2 oder mehr sind. W und Y stellen wiederkehrende Einheiten des organischen Polymers dar, die thermoplastisch sind, d.h. Polymere die durch Wärme erweicht werden können und während sie weich sind, geschmolzen, gegossen oder unter Druck stranggepresst werden können. Diese Polymere werden beim Abkühlen unter ihren Erweichungspunkt steif und behalten die Form der Form. Jedoch können sie beim Wiedererhitzen wieder weich und neu geformt werden. Beispiele für wiederkehrende Einheiten W und Y, aus denen die organischen Polymere entstehen können, die brauchbar als Ausgangsstoffe zum Verfahren nach der Erfindung zur Herstellung der Mischung sind, sind:



Es ist selbstverständlich klar, daß die organischen Polymere, die in den erfindungsgemäßen Mischungen einsetzbar sind, nicht nur solche Polymere einschliessen wo W und Y 2 oder mehrere verschiedene Einheiten sind, jedoch auch solche, wo X und Y die gleichen sind, d.h. Homopolymere.

Diese organischen Polymere werden im allgemeinen hergestellt durch bekannte freie-Radikal-Polymerisation oder Mischpolymerisation. Bei Verfahren dieser Art stellen die Endgruppen im allgemeinen freie Radikale-Inhibitorfragmente oder -Gruppen dar, die durch Ketten-übertragung aufgenommen wurden.

Beispiele der zweiten großen Klasse sich wiederkehrender Einheiten W und Y in der Formel (10), die die organischen Polymere ausmachen, und die als brauchbar in den erfindungsgemäßen Mischungen festgestellt wurden, sind die Thermoplasten wie Nylon, Polyurethane, Polyester wie Dacron und Orlon, Epoxyharze, Polyacetale, wie Deldrin, Polysulfide wie Thiokol, Polycarbonate, Phenoxyharze usw. Die organischen Polymere werden üblicherweise hergestellt nach ionischen Verfahren, die gegebenenfalls den Austritt von flüchtigen Nebenprodukten mit sich bringen können. Diese Verfahren sind bekannt. Bei diesen Polymeren können die Endgruppen sowohl allein als auch beide R aktionsteilnehmer verwendet werden um das Polymer auszumachen.

Das organische Polymer in den oben beschriebenen Mischungen ist vorzugsweise eine Polyoxyalkylenverbindung, Polystyrol, Polyäthylen, ein Poly(alkylacrylat) oder Polyvinylchlorid.

Die erfindungsgemäßen Pfropfmischpolymere sind brauchbar als Kautschukschmiermittel, insbesondere für Reifenformen, Schmiermittel für metall-auf-metallbewegenden Oberflächen und Textilschmiermittel. Zusätzlich sind die erfindungsgemäßen Mischpolymere besonders brauchbar als Stabilisatoren für Urethanschäume. So stabilisierte Schäume haben die gleichen Anwendungsmöglichkeiten wie die üblichen Urethanschäume. Dementsprechend können Polyurethanschäume hergestellt werden durch Mischen eines organischen Isocyanates und eines Polyäthers oder Polyesters mit aktiven Wasserstoffatomen und danach Entwickeln der Schaumreaktion zwischen den Reaktionsteilnehmern. Die Mischung wird in Gegenwart eines Katalysators und eines erfindungsgemäßen Pfropfmischpolymers als Schaumstabilisator mittels eines Treibmittels, wie Wasser, eines Fluorkohlenstoffes oder eines anderen inerten Gases oder deren Mischungen geschäumt.

Polyurethanschäumprodukte mit erfindungsgemäßen Pfropfmischpolymeren als Schaumstabilisatoren können in bekannter Weise hergestellt werden. Ein Verfahren ist die Einschusstchnik, wobei alle Reaktionsteilnehmer gleichzeitig mit b im Schäumung reagieren. Eine 2. Art der allgemeinen Verfahren ist das Pfropfpolymerverfahren. Nach dieser letzteren

Methode wird ein Prepolymer hergestellt durch Reagierenlassen des Polyäthers und des Isocyanates. Das Prepolymer kann später geschäumt werden durch Umsetzen mit Wasser oder einem inerten Treibmittel. Auch die Quasi-Prepolymermethode kann zur Herstellung von Schäumen angewendet werden. Bei diesem Verfahren wird das Isocyanat zuerst mit einem Teil des Polyäthers umgesetzt, um ein Produkt zu ergeben mit einem hohen Prozentgehalt an freien -NCO-Gruppen (z.B. von 20 - 50 %); dieses Produkt wird anschliessend durch Umsetzen mit Polyol und Schäummittel geschäumt. Die oben beschriebenen Verfahren sind bekannt und im allgemeinen geeignet zur Verwendung mit Schaummassen, die das erfindungsgemäße Ppropfmischpolymere als Schaumstabilisatoren enthalten.

So enthalten die Schaummassen gemäß der Erfindung:

- 1) ein Polyäther oder Polyester mit mindestens 2 aktiven Wasserstoffatomen,
- 2) ein organisches Isocyanat (oder eine Mischung von organischen Isocyanaten) mit mindestens 2 Isocyanatgruppen,
- 3) ein Katalysator (oder eine Katalysatormischung),
- 4) ein Treibmittel und
- 5) ein erfindungsgemäßes Ppropfmischpolymer.

Die in diesen Massen verwendeten Polyäther sind als Polyole bekannt. Es ist oft zweckmäßig, Mischungen eines erfindungsgemäßen Ppropfmischpolymers und in 2 oder mehrerer jedoch nicht aller d r anderen Bestandt il in d n obigen S haummassen bereitzust il n. Dies Mischungen können mit den festlichen Komponenten v r der Anwendung zur Herstellung d s

Schaummasse vermischt werden. Derartige Mischungen können unbeschränkt ohne bemerkenswerte Zerstörung oder Reaktion aufgrund der hydrolytischen Stabilität der Ppropfmischpolymeren gelagert werden. Geeignete Mischungen sind Ppropfmischpolymer-Polyäthermischungen, Ppropfmischpolymer-Katalysatormischungen und Ppropfmischpolymer-Polyäther-Katalysatormischungen.

Die aktiven Wasserstoff enthaltenden Polyäther in den Schaummassen gemäß der Erfindung schliessen die linearen und verzweigt-kettigen Polyäther ein, die eine Mehrzahl von acyclischen Äther-Sauerstoffatomen und mindestens 2 Hydroxylgruppen enthalten. Derartige Hydroxylgruppen sind vorzugsweise alkoholische Hydroxylgruppen, (zum Unterschied beispielsweise von den Hydroxylgruppen in Carboxygruppen ($-\text{COOH}$) und sind insbesondere an aliphatische Kohlenstoffatome (d.h. Kohlenstoffatome nicht in einem aromatischen Ring geknüpft). Die Polyäther haben Molekulargewichte, bezogen auf deren Hydroxylwerte im Bereich von 50 bis 7 500. Beispiele für Polyäther sind die Polyoxyalkylenpolyole mit einer oder mehreren Ketten von verbundenem Oxyalkylenresten, die hergestellt worden sind durch Umsetzen einer oder mehrerer Alkylenoxyde mit acyclischen und alicyclischen Polyolen. Beispiele für Polyoxyalkylenpolyole sind Polyoxyäthylenglykole, hergestellt durch Addition von Äthylenoxyd an Wasser, Äthylenglykol oder Dipropylenglykol; Polyoxypropylenglykol, hergestellt durch Addition von Propylenoxyd an Wasser, Propylenglykol oder Dipropylenglykol; gemischtw

Oxyäthylen-Oxypropylenpolyglykol , hergestellt in ähnlicher Weise unter Verwendung einer Mischung von Äthylenoxyd und Propylenoxyd oder einer abwechselnden Addition von Äthylenoxyd und Propylenoxyd und die Polyoxybutylenglykole und Mischpolymere, wie Polyoxyäthylen-Oxybutylenglykole und Polyoxypropylenoxybutylenglykole. In der Bezeichnung "Polyoxybutylenglykole" sind die Polymere von 1,2-Butylenoxyd, 2,3-Butylenoxyd und 1,4-Butylenoxyd eingeschlossen.

Andere acyclische und alicyclische Polyole, die mit Äthylenoxyd, Propylenoxyd, Butylenoxyd oder deren Mischungen umgesetzt werden können, um Polyäther zu liefern, die in Schaummassen gemäß der Erfindung brauchbar sind, sind Glycerin, Trimethylolpropan, 1,2,6-Hexantriol, Pentaerythrit, Sorbit und Glykoside. Weitere Polyäther, die in Schaummassen gemäß der Erfindung brauchbar sind, werden hergestellt durch Umsetzen eines 1,2-Alkylenoxyds, wie Äthylenoxyd, Propylenoxyd, Butylenoxyd oder deren Mischung mit einkernigen Polyhydroxybenzolen, wie Resorcin, Pyrogallol, Phloroglucin und Hydrochinon.

Andere Polyäther, die in Schaummassen gemäß der Erfindung verwendet werden können, sind solche, die man erhält durch Umsetzen von 1,2-Alkylenoxyden und deren Mischungen mit mehrkernigen Hydroxybenzolen, wie den verschiedenen Di-, Tri- und Tetraphenylolvinverbindungen, in denen 2 bis 4 Hydroxybenzolgruppen verknüpft sind mit einer Einzelbindung oder

durch einen aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen. Tetraphenylolverbindungen, die mit 1,2-Alkylenoxyden umgesetzt werden können, um Polyäther zu ergeben, die ^{sind} brauchbar/für erfindungsgemäße~~n~~ Schaummassen~~n~~, einschließen die α, ω, ω -Tetrakis(hydroxyphenyl)alkane, wie 1,1,2,2-Tetrakis(hydroxyphenyl)äthane ein. Andere Polyäther, die in erfindungsgemäßen Schaummassen verwendet werden können, sind die Äthylenoxyd-, Propylenoxyd- und Butylenoxydaddukte von Phenolformaldehydkondensationsprodukten, wie die Novolake. Polyäther, geeignet zur Verwendung in erfindungsgemäßen Schaummassen werden hergestellt durch Umsetzen eines oder mehrerer Alkylenoxyde, wie oben erwähnt, mit acyclischen Polyaminen, wie Äthylendiamin, Propylendiamin usw.

Andere geeignete Polyäther für die erfindungsgemäßen Schaummassen sind die 1,2-Alkylenoxydderivate von ein-kernigen, primären Aminen, wie o-, m- und p-Phenylendiamin. Höher funktionelle mono- oder polynucleare Polyamine, die auch umgesetzt werden können mit 1,2-Alkylenoxyden zur Herstellung von Polyäthern für die Verwendung in erfindungsgemäßen Schaummassen sind 2,4,6-Triaminotoluol und 2,3,5-Triaminotoluol.

Das Molekulargewicht der verwendeten Polyäther sollte im Bereich von 250 bis 7500, je nach den gewünschten Eigenschaften des geschäumten Urthanproduktes liegen. Als allg -

meine R g l für flexible offenzellige Ur thanschäume sollt der Polyäther ein Molekulargewicht von ungefähr 1 800 bis 5 000 aufweisen. Niedere Molekulargewichte ergeben Anstieg zu steifen und halbsteifen Schäumen.

Zusätzlich zu den hydroxy haltigen Polyäther, wie sie oben beschrieben sind, können viele andere Klassen von Verbindungen mit aktiven Wasserstoffatomen mit den organischen Isocyanaten zu Urethanharzschäumen reagieren. Beispiele anderer brauchbarer, aktiven Wasserstoff enthaltender Verbindungen sind die hydroxyhaltigen Polyester, Polyamide und Polyamine. Die Pfropfmischpolymere gemäß der Erfindung sind auch Schaumstabilisatoren für Urethanschaummassen, enthaltend derartige Polyester, Polyamide und Polyamine.

Die oben erwähnten Polyester werden hergestellt durch Kondensation zwischen einem stöchiometrischen Überschuß eines oder einer Mischung von 2 oder mehreren der oben beschriebenen Polyole und einer oder einer Mischung von 2 oder mehreren 2-basischen Dicarbonsäuren, wie Adipin-, Bernstein-, Azelain-, Glykol, Glutar- oder Sebacinsäure. Der stöchiometrische Überschuß an Polyol wird verwendet, um die Anwesenheit von mindestens durchschnittlich 2 Hydroxylgruppen pro Polyester-molekül sicherzustellen. Wenn beispielsweise 1 Mol Adipinsäure mit 1,35 Mol einer Mischung von ungefähr gleichen Molmengen Äthylenglykol, Diäthylenglykol und Butylenglykol verwendet wird, so hat der erhalten Polyester in Hydroxylzahl von 60, eine Säurezahl von 2 und entsprechend ein durchschnittliches Molgewicht von ungefähr 1 800.

Eine Anzahl organischer Isocyanate können in den Schaummassen nach der Erfindung zur Umsetzung mit den oben beschriebenen Polyäthern zu Urethanschäumen verwendet werden. Bevorzugte Isocyanate sind Polyisocyanate und Polyisothiocyanate der allgemeinen Formel

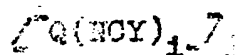


wobei Y ein Sauerstoff oder Schwefel ist, i eine ganze Zahl von 2 oder mehr und Q ein Alkylen- substituierter Alkylen-, Arylen- oder substituierter Arylenrest, ein Kohlenwasserstoff- oder substituierter Kohlenwasserstoffrest mit einer oder mehreren Aryl-NCY-Bindungen und einer oder mehreren Alkyl-NCY-Bindungen. Q kann auch ein Rest, wie -QZQ- sein, wobei Z ein 2-wertiges Teil ist, wie -O-, -O-Q-O-, -CO-, -CO₂-, -S-, -S-Q-S- und -SO₂. Beispiele derartiger Verbindungen sind Hexamethylen-diisocyanat, 1,8-Diisocyanat, 1-Methanxylylen-diisocyanat, (OCHNCH₂CH₂CH₂OCH₂)₂, 1-Methyl-2,4-diisocyanatocyclohexan, Phenylendiisocyanat, Tolylendiisocyanat, Chlorophenylendiisocyanat, Diphenylmethan-4,4'-diisocyanat, Naphthalin-1,5-diisocyanat, Triphenylmethan-4,4',4''-triisocyanat, Xylen-alpha, alpha'-diisothiocyanat und Isopropylbenzol-alpha-4-diisocyanat.

Weiter sind unter den für die erfindungsgemäßen Formmassen beschriebenen Isocyanaten dimere und trimere der Isocyanate und Diisocyanate und die polymeren Diisocyanate der allgemeinen Formel



und



worin i und j ganze Zahlen von 2 und mehr sind, ebenso wie Verbindungen der allgemeinen Formel



wobei i 1 oder mehr und L ein monofunktionelles oder polyfunktionelles Atom oder Rest ist. Beispiele dieser Art sind Äthylphosphondiiisocyanat, $C_2H_5P(O)(NCO)_2$, Phenylphosphondiiisocyanat, $C_6H_5P(O)(NCO)_2$, Verbindungen mit -Si-NCO-Gruppen, Isocyanate, abgeleitet von Sulfonamiden (OSO_2NCO), Cyansäure, Thioisocyanate und Verbindungen mit einem Metall-NCO-Rest, wie Tributylzinnisocyanat.

Die Menge an Isocyanat in den erfindungsgemäßen Schaummassen hängt von der Dichte des Urethanschaums und der gewünschten Vernetzung ab. Im allgemeinen sollte das gesamte -NCO- Äquivalent zu gesamten aktiven Wasserstoffäquivalent des Polyäthers so sein, daß ein Verhältnis von 0,8 bis 1,2 Äquivalente -NCO pro Äquivalent aktiven Wasserstoffs, vorzugsweise ein Verhältnis von 1,0 bis 1,1 Äquivalenten vorhanden ist.

Das Verschäumen der erfindungsgemäßen Schaummassen wird durchgeführt durch Methylenchlorid, Wasser, verflüssigte Fluorkohlenstoffgase mit Siedpunkten unterhalb von $26,7^\circ C$ ($80^\circ F$) und über ungefähr $-51,1^\circ C$ ($-60^\circ F$) oder durch andere in rt Gase, wie Stickstoff, Kohlendioxid, Methan, Helium und

Argon. Die v rflüssigten Gase sind gesättigte, aliphatische Fluorkohlenwasserstoffe, die verdampfen bei oder unter der Temperatur der schäumenden Massen. Derartige Gase sind mindestens teilweise fluoriert, können auch sonst halogeniert sein.

Fluorkohlenstofftreibmittel für die Verwendung in erfindungsgemäßen Massen sind Trichlormonofluormethan, Dichlordifluormethan, Dichlorfluormethan, 1,1-Dichlor-1-fluoräthan, 1-Chlor-1,1-difluor- 2,2-dichloräthan, 1,1,1-Trifluor-2-chlor-2-fluor-3,3-difluor-4,4,4-trifluorbutan. Die Menge an Treibmitteln wird je nach der gewünschten Dichte des zu verschäumenden Produktes schwanken. Im allgemeinen kann festgestellt werden, daß für 100 g Harzmischung mit einem durchschnittlichen NCO/OH-Verhältnis von 1 : 1 0,005 bis 0,3 Mol Gas verwendet werden, um Dichten von 0,48 - 0,016 g/cm³ (30 bis 1 lbs der ft³) zu erhalten. Gegebenenfalls kann Wasser in Verbindung mit dem inerten Gas oder Fluorkohlenstofftreibmittel verwendet werden, oder Wasser kann als einziges Treibmittel eingesetzt werden.

Zur Beschleunigung der Polyäther-Isocyanatreaktion geeignete Katalysatoren in den Schaummassen gemäß der Erfindung sind Amine und eine große Anzahl an Metallverbindungen sowohl anorganische Metallverbindungen, als ^{auch} Metallverbindungen mit organischen Gruppen. Besonders brauchbar Katalysatoren sind tertiäre Amine und Organozinnverbindungen. All die obigen Katalysatoren können all in oder in Mischungen mit einem oder mehreren der anderen Katalysatoren verwendet werden.

Unter den für die erfindungsgemäßen Schaummassen brauchbaren Organozinnverbindungen, die besondere Beachtung verdienen, sind Zinn-II-acetat, Zinn-II-octeat, Zinn-II-laurat und ^{Zinn}-II-oleat, Zinn-II-alkoxyde, wie Zinn-II-butoxyd, Zinn-II-2-äthylhexoxyd und Zinn-II-phenoxyd, o-, m- und p-Zinn-II-cresoxyd, Dialkylzinnsalze von Carbonsäuren, z.B. Dibutylzinndiacetat, Dibutylzinndilaurat, Dibutylzinndimaleat, Dilaurylzinndiacetat und Dioctylzinndiacetat. In ähnlicher Weise kann ein Trialkylzinnhydroxyd, Dialkylzinnoxid oder Dialkylzinndichlorid verwendet werden. Beispiele dieser Verbindungen sind Trimethylzinnhydroxyd, Tributylzinnhydroxyd, Trioctylzinnhydroxyd, Dibutylzinnoxid, Dioctylzinnoxid, Dilaurylzinnoxid, Dibutylzinndichlorid und Dioctylzinndichlorid.

Die tertiären Amine, die als Katalysatoren in erfindungsgemäßen Schaummassen brauchbar sind, sind tertiäre Amine, die im wesentlichen mit Isocyanatgruppen nicht reagieren, und tertiäre Amine mit aktiven Wasserstoffatomen, die mit Isocyanatgruppen reagieren. Typische tertiäre Amine, die im wesentlichen nicht reaktionsfähig mit Isocyanatgruppen sind, sind Triäthylamin, Tributylamin, Trioctylamin, N-Methylmorpholin, N-Äthylmorpholin, N-Octadecylmorpholin, (N-Coccomorpholin), N,N,N',N'-Tetramethyläthylendiamin, N,N,N',N'-Tetramethyl-1,3-propandiamin und Triäthylendiamin.

Typische tertiäre Amine mit aktiven Wasserstoffatomen, die mit Isocyanatgruppen reagieren und zur Verwendung in erfindungsgemäßen Schaummassen geeignet sind sind Dimethyl-

1645569

Behandlung. Triäthanolamin, Triisopropylamin, N-Methyl-di-äthanolamin, N-Äthyldiäthanolamin, Polycarboxylatpoly-olpolymere und Mischpolymere von Epoxiden, wie Propylenoxyd, Äthylenoxyd, Monopropylenoxyd, Mischpolymere und deren Mischungen ausgehend von Triäthanolamin, Triisopropylamin, Äthyldiamin, Äthanolamin und Diäthylentriamin. Weitere tertiäre Amine mit aktiven Wasserstoffatomen, die mit Isocyanatgruppen reagieren, sind Polyester auf der Basis von Polyolen, wie sie durch die oben erläuterten Verbindungen, einschließlich Triäthanolamin, Triisopropylamin und N-Alkyldiäthanolaminen, ebenso wie die Polycarbonsäuren mit tertiären Stickstoffatomen.

Andere Katalysatoren, geeignet zur Verwendung in Schaummassen gemäß der Erfindung, sind katalytische Verbindungen von Blei, Arsen, Antimon und Wismut, die ausgezeichnet sind durch die Anwesenheit von direkten Metall-Halogenid-Bindungen, organische Halogenide von Titan, die anorganischen Halogenide von 4-wertigen Zinn, Arsen, Antimon, Wismut und Titan, Polystannate, Zinn-, Titan- und Kupferchelate und Quecksilbersalze.

Weitere, zur Verwendung in erfindungsgemäßen Schaummassen brauchbare Katalysatoren sind die tertiären Phosphine, (wie Trialkylphosphine und Dialkylbenzylphosphine), starke Basen, (wie Alkali- und Erdalkalihydroxyde, -alkoxyde und -phenoxyde), Chelate verschiedener Metalle, (wie solche, die man aus Acetylaceton, Benzoylaceton, Trifluoracetylaceton,

HAD ORIGINAL

009831/1669

Äthylacetoacetat, Salicylaldehyd, Cyclopentanon-2-carboxylat, Acetylacetonimin, bis-Acetylacetonalkylendiimin, Salicylaldehydimin und dgl. mit verschiedenen Metallen, wie Be, Mg, Zn, Cd usw. erhält).

Zusätzlich zu den oben beschriebenen Polyäthern, Ppropmischpolymeren, Polyisocyanaten, Katalysatoren und Treibmitteln, können die erfindungsgemäßen Schaummassen gegebenenfalls weitere Komponenten enthalten, wie

- a) diolbildende Modifikatoren, wie Äthylenglykol, Polyäthylenglykol und dgl.;
- b) Vernetzungsmittel, wie Pentaerythrit, Glycerin, N,N,N',N'-Tetrakis(2-hydroxypropyl)äthylendiamin und dgl.
- c) Flammverhindernde Mittel, im allgemeinen Alkylphosphate oder anorganische Verbindungen, wie Antimonoxyd und dgl.
- d) Thermische Stabilisatoren, wie d-Weinsäure, t-Butylcatechol und dgl.
- e) Weichmacher, wie Di-^{octylphthalat}~~octylphthalat~~ und dgl.
- f) Füllstoffe, wie Abfallschaumschnitzel, Holzmehl, Metallflocken und dgl.
- g) Pigmente wie Titandioxyd, Kieselerde, Ruß und dgl.
- h) Farbstoffe, Antioxydantien, Antiosonan^{ten}, Desodorierungsmittel, Fungizide und dgl.

Die Menge der verschiedenen Bestandteile in den Schaummassen gemäß der Erfindung sind nicht besonders kritisch.

Wenn Wasser als Treibmittel vorliegt, so kann im allgemeinen Wasser in Mengen von 0,5 - 5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Massen, vorteilhaft angewendet werden.

Die Katalysatormenge in den Urethanschäummassen nach der Erfindung ist für den Fachmann eindeutig. Im allgemeinen wird die Gesamtmenge an Katalysator oder Katalysatormischung von 0,001 % bis 5 % der Schaummasse betragen. Die Menge an Pfropfmischpolymer gemäß der Erfindung als Schaumstabilisator in den Schaummassen (Reaktionsmischung) zur Herstellung von Urethanschäumen variiert über weite Grenzen, von ungefähr 0,1 Gew.-% bis 10 Gew.-% oder höher. Die Gewichtsprocente sind auf die Gesamtgewichte der Schaummassen bezogen, d.h. Polyäther, Isocyanate, Katalysator, Treibmittel und Schaumstabilisator.

Die folgenden Beispiele erläutern die vorliegende Erfindung.

In den folgenden Beispielen wird "Me" verwendet, um die Methylgruppe anzuzeigen und alle Prozentgehalte sind Gew.-%, falls nicht anders angegeben.

Beispiel 1

In einem 1 000 ml, 3-Halsrundkolben, versehen mit einem Rührer, einem Trichter, einem Rückflußkondensator, Thermometer, einem Mantel und einer Inertgas-Schutzvorrichtung gespült mit Stickstoff, werden 50 g Siloxan zugegeben mit einer

durchschnittlich n Formel $\text{Me}_3\text{Si}/\text{OSiMe}_2\text{--}7_{20}\text{--}\text{OSiMe}(\text{CH}_2)_2(\text{OCH}_2\text{--CH}_2)_3\text{OMe}$ und 250 g Diphenyläther. Der Inhalt wird auf 160°C erhitzt und 459 g frisch destilliertes Styrol mit 5,8 g Ditertiärbutylperoxyd tropfenweise über eine Stunde zugegeben. Das Produkt ist leicht trüb nach der Entfernung der flüchtigen Bestandteile durch Erhitzen auf 250°C, während der Druck auf 300 micron Quecksilber erniedrigt wird. Nach dem Gewicht des gewonnenen Materials sind 97 % des Styrols polymerisiert. Der Silicium-Gehalt des verdampften Materials beträgt 2,75 %. Eine 20 g-Probe des rohen, destillierten Materials wird in 100 g Benzol gelöst. Die Benzollösung wird tropfenweise zu 2 000 g Methanol gegeben und das Methanol-unlösliche Material, das sich als weisser Feststoff (Pfropfpolymer) ausscheidet, durch Filtration isoliert und, wie oben, von flüchtigen Bestandteilen befreit. Das so gereinigte Pfropfmischpolymer ist klar und nicht trüber und enthält 2,2 % Silicium. Dieses gereinigte Mischpolymer hat eine Viskosität in Toluol (10 Gew.-Teile in 90 Gew.-Teile Toluol) von 1,68 cstks (centistokes), was ein niedermolekulares Material anzeigt. Das Siloxan und Styrol (Ausgangsmittel) wird in Methanol löslich, während das Pfropfmischpolymer nicht löslich ist. Eine Reinigung wird so durchgeführt. Die Anwesenheit von Silicium in dem gereinigten Produkt, sein gute Behandlungsdurchsichtigkeit und die Infrarotanalyse des Materials zeigen alle, daß ein gewünschtes Pfropfmischpolymer erhalten wurde.

Beispiel 2

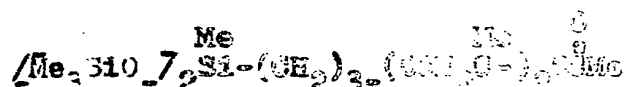
Dieser Versuch wird identisch zu Beispiel 1 durchgeführt, mit der Ausnahme, daß 33,3 g Ditertiärbutylperoxyd mit dem Styrol gemischt werden. Nach der Entfernung der flüchtigen Bestandteile ist das Pfropfmischpolymer schleierfrei und die Gewichtsabnahme zeigt 100 % polymerisiertes Styrol. Dieses Produkt enthält 2,7 % Silicium. Nach dem Reinigen durch Zugabe einer Benzollösung des Produktes zu Methanol beträgt der Silicium-Gehalt des Produktes (Niederschlag aus dem Methanol) 2,6 % und eine toluolische Lösung davon hat eine Viskosität von 4,32 cstkc. (10 Gew.-Teile der Probe in 90 Gew.-Teile von Toluol.)

Beispiel 3

Dieser Versuch ist ähnlich zu Beispiel 1. 200 g Siloxan von Beispiel 1, 400 g Diphenyläther und 100 g Xylol werden in den Reaktionsbehälter eingebracht. Der Inhalt des Behälters wird auf 160°C erhitzt und eine Mischung von 300 g Styrol und 37,5 g Ditertiärbutylperoxyd zu dem Behälter tropfenweise während einer Stunde zugegeben. Das Produkt (Pfropfmischpolymer) ist im wesentlichen schleierfrei und enthält 10,8 % Silicium.

Beispiel 4

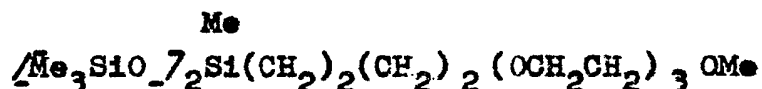
In einen 500 ml 3-Halskolben mit den in Beispiel 1 verwendeten Zusätzen werden 40 g der Verbindung



und 6 g Ditetiärbutylperoxyd zugeben. Der Behälterinhalt wird auf 150°C erhitzt und 60 g wiederdestillierten inhibitorfreien Styrols tropfenweise in einer Stunde zugegeben. Das Produkt wird durch Erhitzen auf 260°C desolvatisiert, während der Druck auf 800 Mikron Quecksilber erniedrigt wird. 78 g des festen Pfropfmischpolymers werden gewonnen. Das Mischpolymer ist im wesentlichen schleierfrei und enthält 3,8 % Silicium. Eine 20 g-Probe des Mischpolymers wird in 100 g Benzol gelöst und die Benzollösung tropfenweise zu 2000 g Methanol gegeben. Ein gereinigtes Pfropfmischpolymer fällt aus. Nach dem Desolvatisieren, wie oben, zeigt das gereinigte Mischpolymer 2,8 % Silicium. Es wird in ähnlicher Weise zweimal mehr gefällt. Das weiterhin gereinigte Mischpolymer enthält nun 2,3 % Silicium. Die Infrarotanalyse zeigt, daß ein gewünschtes Mischpolymer hergestellt worden ist.

Beispiel 5

In identischer Weise wie in Beispiel 3 wird Styrol auf ein Siloxan der Formel



gepfropft, wobei 120 g Styrol auf 80 g Siloxan aufgepfropft werden unter Verwendung von 12 g Ditetiärbutylperoxyd als Initiator. Nach der Destillation werden 159,9 g eines klaren Feststoffes erhalten (79,7 % Ausbeute), der 5,1 % Silicium enthält. 10 g des destillierten (desolvatisierten) Polymeren werden in 100 g Benzol gelöst, die Benzollösung zu 2000 g Methanol gegeben und ein Mischpolymer gewonnen.

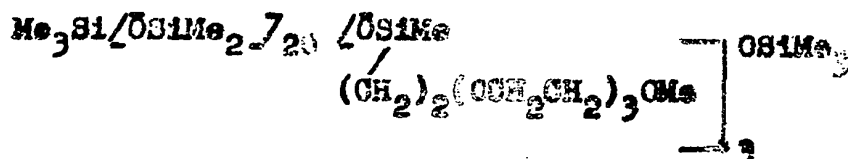
fällt. Das Mischpolymer enthält 2,4 % Silicium und nach zweier mehr Fällungen 2,4 % Silicium. Das Verbleiben des Silicium-Gehaltes nach der Fällung in Methanol, in dem die Ausgangsprodukte löslich sind, und die Infrarot-Absorption zeigen beide, daß das gewünschte Pfropfmischpolymer erhalten wurde.

Beispiel 6

In einen 2 000 ml 3-Halskolben, wie in Beispiel 1 beschrieben, werden 250 g Diphenyläther, 50 g Xylol und 125 g $\text{Me}_3\text{Si}/\text{OSiMe}_2/_{20} \text{[OSiMe(CH}_2)_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3\text{OMe}]_3\text{OSiMe}_3$ gegeben. Eine Mischung von 376 g Styrol und 28 g Ditetärbutylperoxyd werden tropfenweise zu dem auf 160°C erhitzten Behälter über 2 Stunden zugegeben. Die theoretische Ausbeute des klaren festen Pfropfmischpolymers wird erhalten (mit 500 g) nach dem Abddestillieren des Lösungsmittels, (d.h. der Lösungsmittel-Entfernung bei vermindertem Druck). Eine 10 Gew.-%ige Lösung des Pfropfmischpolymers in Toluol hat eine Viskosität von 1,79 cStk. Das Mischpolymer enthält 6,9 % Silicium.

Beispiel 7

In einem 2 000 ml 3-Halskolben, wie in Beispiel 1 beschrieben, werden 250 g Diphenyläther und 125 g



zugegeben. Eine Mischung von 375 g Styr 1 und 14,6 g Di-tertiär-butylperoxyd werden tropfenweise zu dem auf 160° C erhitzten Behälter über 85 Minuten zugegeben. Nach Entfernung der Lösungsmittel werden 445 g eines leicht schleierhaften Festkörpers gewonnen (89 % der Theorie), der 6,6 % Silicium enthält. Ein Teil des Festkörpers wird in Benzol gelöst und tropfenweise zu 3 000 g Isopropanol zugegeben. Das Pfropfmischpolymer wird als klarer fester Niederschlag gewonnen, der 5,3 % Silicium enthält.

Beispiel 8

Zu einem 500 ml 3-Halaskolben, wie in Beispiel 1 beschrieben, werden 25 g $\text{Me Si}(\text{OAc})_2(\text{CH}_2)_3(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3\text{OMe}$ [wobei $\text{Ac} = \text{OCCH}_3$ darstellt] und 50 g Diphenyläther zugegeben. Eine Mischung von 75 g inhibitorfreiem Styrol und 7,5 g Di-tertiärbutylperoxyd werden tropfenweise zu dem auf 160° C erhitzten Behälter innerhalb von 2 Stunden zugegeben. Nach dem Abstreifen von 51,4 g der Reaktionsmischung durch Erhitzen auf 250° C bei 300 mm Quecksilberdruck werden 31,1 g Feststoff gewonnen. Dies entspricht einer Ausbeute von 93,5 %. Das abdestillierte Rohprodukt enthält 1,2 % Silicium und 3,7 % Acetoxy-Bestandteile. Ein Teil des Produktes (Pfropfmischpolymer) wird erhitzt mit einer Mischung von Xylol und einem Oxyalkylenpolymer [das letztere Polymer hat die Formel $\text{HO}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_x(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_y\text{C}_4\text{H}_9$, ein Molgewicht von 3 700 und enthält 50 Gew.-% $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ -Einheiten und 50 Gew.-% $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ -Einheiten, bezogen auf die Gesamtmenge derartiger Einheiten] bei 115 - 125° C in einem Destillierapparat. Ein azeotrop

Gemisch von Essigsäure und Xylol wird entfernt. Das Infrarotspektrum des Produktes zeigt eine Absorption charakteristisch für Polystyrol, Silikons und organischen Äther. Während der Reaktion vermindert sich die Hydroxyl-Absorption der Reaktionsmischung mit der Dichte, wie es die Carbonyl-Absorption zeigt, daß das SiOAc des Pfropfmischpolymers mit dem COH des Oxyalkylenpolymers reagiert. Dieses "Endprodukt" ist in Methanol und Wasser löslich.

Ein anderer Teil des Pfropfmischpolymers, der vom Lösungsmittel befreit worden ist, jedoch nicht mit dem Oxyalkylenpolymer reagiert, ist in Methanol und Wasser unlöslich.

Beispiel 9

Um die Fähigkeit der Pfropfmischpolymere zu demonstrieren, die Oberflächenspannung von Polystyrol zu beeinflussen, wird 1 Gew.-% verschiedener Mischpolymere mit Polystyrol gemischt mit einem Molgewicht von 10 000 und getrocknete Filme daraus hergestellt. Die Oberflächenspannung der getrockneten Filme wird gemessen durch die Fähigkeit 1 %-igen wässrigen $C_{12}H_{25}O(C_2H_4O)_6H$ (Tergitol TMN) sich auf diesen Filmen aus zu breiten. Ein 0,02 ml Tropfen der letzteren Lösung wird auf den Film gebracht und der Durchmesser des Tropfens (in mm) nach 3 Min. gemessen.

<u>Mischpolymer von Beispiel</u>	<u>% Si in Mischpolymer</u>	<u>Ausbreit n der Tropf n auf Styrol modifiziert mit 1 G w. %tiger Piropfmischpolymer- Terpitol-Lösung</u>
III	10,8	0,75 mm
VI	6,9	0,73 mm
VII	5,3	0,80 mm
I	2,2	0,76 mm
II	2,7	0,84 mm
nichtmodifiziertes Styrol (Vergleich)		1,18 mm
nichtmodifiziertes Styrol (Vergleich)		1,10 mm
nichtmodifiziertes Styrol (Vergleich)		1,18 mm
nichtmodifiziertes Styrol (Vergleich)		1,20 mm

Die nichtmodifizierten Polystyrole trocknen in einem orange Schalen-Effekt, während in jedem Falle die modifizierten Styrole beim Trocknen ein verbessertes Verlaufen anzeigen.

Wie hier gebraucht, bedeuten "Olefine" und olefinische Verbindungen eine Verbindung mit aliphatischer Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung (d.h. eine Bindung, wie sie in Styrol und Vinylchlorid vorliegt.) Derartige Verbindungen können selbstverständlich eine große Anzahl von Konstituenten zusätzlich zu der olefinischen Doppelbindung tragen. So können sie Aryl-Gruppen, Silyl-Gruppen organisch Ester-Gruppen usw. besitzen, wie es durch die zahlreichen angeführten Beispiele für die Olefine gezeigt wird.

009831/1668

P a t e n t a n s p r ü c h e

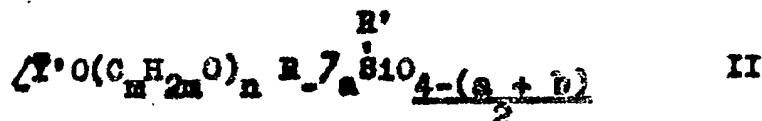
1. Silikon-Äther-Olefin-Pfropfmischpolymer, hergestellt durch Aufpfropfen in Gegenwart eines freien Radikale entwickelnden Mittels (1) eines Olefins auf (2) eine Silikon-Äther-Verbindung, die

A. ein Silan der Formel



ist, wobei Y eine Hydroxyalkyl-Gruppe, eine Acyloxyalkyl-Gruppe, R' oder -RSi(R')_bX_{4-(a+b)}-Gruppe, R eine zweiwertige organische Gruppe, R' eine einwertige Kohlenwasserstoff-Gruppe frei von aliphatischer Ungesättigkeit, X eine Hydroxyalkyl-Gruppe, Acyloxyalkyl-Gruppe, OH, OCH₃, OC₆H₅, Acyloxyfluorid oder (CH₃)₃CO-Gruppe ist, a einen Wert von 1 bis 3, b einen Wert von 0 bis 2, (a + b) einen Wert von 1 bis 3, m einen Wert von mindestens 2 und n einen Wert von mindestens 0 oder

B. ein Siloxan, bestehend im wesentlichen aus Gruppen der Formel

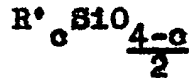


wobei Y' in Hydroxyalkyl-Gruppe, Acyloxyalkyl-Gruppe, R' oder -RSi(R')O _{$\frac{4-(a+b)}{2}$} -Gruppe und R, R', a, b,

50

(a + b), m und n die obige Bedeutung b sitzen oder

C. ein Siloxan im wesentlichen aus 2 bis 98 Mol-% Gruppen der Formel (II) und 2 bis 98 Mol-% Gruppen der Formel



III

wobei R' die obige Bedeutung hat und c einen Wert von 1 bis 3 inklusive darstellt.

2. Pfropfmischpolymer nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß R eine zweiwertige Kohlenwasserstoff-Gruppe oder eine -R"-O-Gruppe^{ist} wobei R" eine zweiwertige Kohlenwasserstoffgruppe und das Sauerstoffatom an Silicium gebunden ist, wobei n ein Wert von mindestens 2 ist und wobei das Pfropfmischpolymer von 10 bis 1 000 Gew.-Teile des Olefins, aufgepfropft auf 100 Gew.-Teile des Silikon-Äther-Produktes enthält.

3. Mischpolymer nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Olefin Styrol, Äthylen-Vinylchlorid oder ein Alkylacrylat ist.

4. Verfahren zur Herstellung der Pfropfmischpolymere nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Mischung eines Olefins und einer Silikon-Äther-Verbindung herstellt und die Mischung in Gegenwart eines frei Radikale entwickelnden Mediums zu dem Mischpolymer erhitzt.

5A

5. Mischung im wesentlichen aus einer geringen Menge eines Pfropfmischpolymers nach Anspruch 1 bis 3 und einer größeren Menge eines thermoplastischen organischen Polymers.
6. Mischung nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß das thermoplastische organische Polymer eine Polyoxyalkylen-Verbindung, Polystyrol, Polyäthylen, ein Polyalkylaacrylat oder Polyvinylchlorid ist und das Mischpolymer in Mengen von 0,1 bis 5 Gew.-Teilen pro 100 Teile organischen Polymers vorliegt.
7. Verfahren zur Herstellung eines Polyurethanschaumes, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Mischung aus einer größeren Menge einer Urethan-bildenden organischen Verbindung, mit mindestens zwei alkoholischen Hydroxyl-Gruppen, wobei die Urethan-bildende Verbindung ein Polyäther oder ein Polyester ist, und eines organischen Isocyanat, mit mindestens zwei Isocyanat-Gruppen, einer katalytischen Menge eines Reaktionskatalysators für die Urethan-bildende, organische Verbindung und das organische Isocyanat, zur Herstellung eines Polyurethans eine geringe Menge eines Treibmittels und von 0,1 - 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Mischung ein Pfropfmischpolymer-Schaumstabilisators für den Polyurethan-Schaum herstellt und verschäumt.